

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-077501

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl.

C01B 3/40

B01J 23/78

G01V 3/00

G01V 3/11

G01V 3/28

(21)Application number : 07-255777

(71)Applicant : SEKIYU SHIGEN KAIHATSU KK
FUJIMOTO KAORU

(22)Date of filing : 08.09.1995

(72)Inventor : FUJIMOTO KAORU

54) PRODUCTION OF SYNTHETIC GAS OF HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE USING METHANE AND WATER AS RAW MATERIALS

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce a synthetic gas without using excess steam as in conventional manner at the time of producing the synthetic gas of hydrogen and carbon monoxide by using methane and water as raw materials.

SOLUTION: This synthetic gas of hydrogen and carbon monoxide is produced in the presence of a nickel metal-containing alkaline earth metal oxide solid solution under the reaction condition of a molar ratio (steam)/methane) of 0.3-100, 500-200,000hr⁻¹ gas hour space velocity(GHSV), 500-1000° C reaction temp. and 1-100atm total pressure by using methane and water as the raw materials.

LEGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application

converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]Date of requesting appeal against examiner's decision
rejection]

Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77501

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B	3/40		C 0 1 B	3/40
B 0 1 J	23/78		B 0 1 J	23/78
G 0 1 V	3/00		G 0 1 V	3/11
	3/11			3/28
	3/28			3/00
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)				

(21)出願番号	特願平7-255777	(71)出願人	591090736 石油資源開発株式会社 東京都品川区東品川二丁目2番20号
(22)出願日	平成7年(1995)9月8日	(71)出願人	591080601 藤元 薫 東京都品川区南大井6丁目18番1-1031号
特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年3月13日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第69春季年会 1995年講演予稿集▲I ▼」に発表		(72)発明者	藤元 薫 東京都品川区南大井6丁目18番1-1031

(54) 【発明の名称】 メタンと水を原料とする水素と一酸化炭素の合成ガスの製造方法

(57) 【要約】

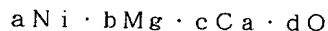
【課題】 メタンと水を原料として、水素と一酸化炭素の合成ガスを製造するに当り、従来のように過剰のスチームを用いずに効率よく製造する。

【解決手段】 ニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体の存在下、0.3~100のスチーム/メタンモル比、500~200,000h⁻¹のガス時間空間速度(GHSV)、500~1000℃の反応温度および1~100気圧の全圧力の反応条件下で、メタンと水を原料として、水素と一酸化炭素の合成ガスを製造する。

【特許請求の範囲】

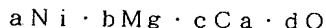
【請求項1】 メタンまたはメタンを含む天然ガスと水からなるガスを気相中で、ニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体触媒の存在下に、0.3～100のスチーム／メタンモル比、500～200,000h⁻¹のガス時間空間速度（GHSV）、500～1000℃の反応温度および1～100気圧の全圧力で接触させることを特徴とするメタンと水を原料とする水素と一酸化炭素の合成ガスの製造方法。

【請求項2】 触媒が下記の式



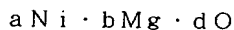
（式中、a、b、c、dはモル分率であり、 $a+b+c=1$ 、 $0.005 \leq a \leq 0.07$ 、 $0.93 \leq (b+c) \leq 0.995$ 、 $0 < b \leq 0.995$ 、 $0 \leq c < 0.995$ 、d＝元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である）で表わせる組成を有するニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体である請求項1記載の方法。

【請求項3】 触媒が下記の式



（式中、a、b、c、dはモル分率であり、 $a+b+c=1$ 、 $0.005 \leq a \leq 0.07$ 、 $0.93 \leq (b+c) \leq 0.995$ 、 $0.50 \leq b \leq 0.995$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、d＝元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である）で表わせる組成を有するニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体である請求項1記載の方法。

【請求項4】 触媒が下記の式



（式中、a、b、dはモル分率であり、 $a+b=1$ 、 $0.005 \leq a \leq 0.07$ 、 $0.93 \leq b \leq 0.995$ 、d＝元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である）で表わせる組成を有するニッケル金属含有マグネシア固溶体である請求項1記載の方法。

【請求項5】 反応前に、触媒を予め600℃～1000℃で、還元性気体と接触させて活性化処理を行なう請求項1、2、3又は4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体触媒の存在下に、メタンまたはメタンを含む天然ガスと水を反応させて、水素と一酸化炭素の合成ガスを製造する方法に関する。

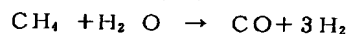
【0002】

【従来の技術】天然ガスは石油に匹敵する埋蔵量を有し、主に液化天然ガス（LNG）として利用されている。また、石油代替燃料として有望であるが、その主成分であるメタンの反応性が低いため、化学工業原料としての利用は限られている。したがって、天然ガスの有効な化学的利用法の確立が期待されている。例えば、メタンと水から、水素と一酸化炭素の合成ガスを製造す

る、いわゆる“スチームリホーミング”と呼ばれる反応が知られており、得られた合成ガスを原料としてメタノールやフィッシャー・トロプシュ反応による液体燃料油を製造することも可能である。

【0003】スチームリホーミング反応は、一般に800℃を超える高温領域において遷移金属等の触媒存在下で次の反応に従って行なわれる。

触媒



10 従来より、これらの反応に有効な触媒として、周期表第8族金属を主成分とする触媒が多数報告されている。特に、マグネシアを助触媒としたニッケル／アルミナ触媒が広く用いられている。一方、本発明者らによって、ケミストリー・レターズ（Chemistry Letters）1992巻1993頁にはNi含有MgO-CaO触媒存在下でメタンと二酸化炭素から合成ガスを製造する反応が、また、特願平6-301645にはNi含有MgO-CaO触媒の調製方法が開示されているが、スチームリホーミング反応に有効であるという記載はない。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記先行技術では、スチームとメタンを等モルで反応した場合には、炭素質析出による活性低下が著しいことから、過剰のスチーム存在下での反応を余儀なくされている。そのため、スチーム製造のためのエネルギーと反応装置の大型化がコストアップの原因となるため、過剰のスチームを用いずに、1に近いスチーム／メタンモル比においても、炭素質の析出しにくい長寿命な触媒の開発が望まれるところである。本発明の目的は、従来のこのような問題点を解決し、高性能なスチームリホーミング反応用触媒を用い、効率よく低コストに合成ガスを製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するため、スチームリホーミング反応用の触媒について種々検討した結果、ニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体を触媒として使用することによって、2未満の低いスチーム／メタンモル比においても炭素質の析出をおこさずに、高収率で合成ガスを製造し得ることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。本発明は、メタンまたはメタンを含む天然ガスを水と反応させて、水素と一酸化炭素の合成ガスを製造する方法に関する。

【0006】すなわち、本発明においては、メタンまたはメタンを含む天然ガスと水からなるガスを気相中で、ニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体触媒の存在下に、0.3～100のスチーム／メタンモル比、500～200,000h⁻¹のガス時間空間速度（GHSV）、500～1000℃の反応温度および1～100気圧の全圧力で接触させて、水素と一酸化炭素の合成

ガスを製造することを特徴とする。

【0007】本発明の上記ニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体の組成は、焼成後の無水物基準で、 $a\text{Ni} \cdot b\text{Mg} \cdot c\text{Ca} \cdot d\text{O}$ （式中、 a 、 b 、 c 、 d はモル分率であり、 $a+b+c=1$ 、 d =元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である）で表すことができる。その組成は、モル分率で、ニッケル金属含有量（ a ）が $0.005 \leq a \leq 0.07$ 、好ましくは $0.01 \leq a \leq 0.05$ 、さらに好ましくは $0.02 \leq a \leq 0.04$ 、マグネシウム金属含有量（ b ）とカルシウム金属含有量（ c ）を合わせた値が $0.93 \leq (b+c) \leq 0.995$ 、好ましくは $0.95 \leq (b+c) \leq 0.99$ 、さらに好ましくは $0.96 \leq (b+c) \leq 0.98$ 、マグネシウム金属含有量（ b ）が $0 < b \leq 0.995$ 、好ましくは $0.5 \leq b \leq 0.995$ 、さらに好ましくは $0.7 \leq b \leq 0.995$ 、カルシウム金属含有量（ c ）が $0 \leq c < 0.995$ 、好ましくは $0 \leq c \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0 \leq c \leq 0.3$ 、の範囲にある。ニッケル金属含有量（ a ）が 0.005 未満では、ニッケル金属の含有量が少なすぎて反応活性が低く、また 0.07 を超えると担体上での高分散化が著しく低下し、炭素質析出による失活が促進されるので好ましくない。また、マグネシウム金属含有量（ b ）とカルシウム金属含有量（ c ）の合計量はニッケル金属のバランスとして必然的に決定される。マグネシウム金属とカルシウム金属の添加割合については、上記範囲であれば如何なる割合においてもスチームリホーミング反応に優れた効果を発揮するが、カルシウム金属は炭素質析出の抑制に効果があるものの、マグネシウム金属に比べて活性が低いので、活性を重視するのであれば、カルシウム金属含有量（ c ）が 0.5 を超えると活性が低下するので好ましくない。

【0008】本発明において触媒として使用されるニッケル金属含有アルカリ土類金属酸化物固溶体としては、ニッケル金属を担体上に固溶化させることによって、ニッケル金属がアルカリ土類金属酸化物上に高度に分散した状態で存在することが重要である。その調製法としては、この状態を得ることができる調製法であれば如何なる方法でもよいが、特に好ましい調製法としては共沈法、ゾルーゲル法（加水分解法）、均一沈殿法といった方法を挙げることができる。また、本出願人の出願に係る特願平6-301645記載の調製法を用いることもできる。

【0009】

【発明の実施の形態】例えば、共沈法によって本発明の固溶体を得る場合においては、通常、次のようにして調製される。すなわち、 Ni 、 Mg 、 Ca の酢酸塩のような有機塩や、硝酸塩のような無機塩といった水溶性塩類を水に溶解し完全な水溶液とする。この水溶液を攪拌しながら $20 \sim 120^\circ\text{C}$ で沈でん剤を加えて沈でん物を生

成させる。触媒成分を高度に分散させるには、沈でんを生成させる際に攪拌するのが好ましく、沈でん物生成後も 10 分間以上攪拌して沈でんの生成を完結させるのが好ましい。沈でん剤はナトリウムまたはカリウムのいずれかの炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、水酸化物が好ましく、炭酸カリウムと炭酸ナトリウムがとくに好ましい。また、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化アンモニウム、アンモニア（アンモニア水）なども沈でん剤として使用できる。沈でん剤の添加によって pH が上昇し、上記 3 成分からなる化合物が熱分解性化合物の形態で沈でんする。混合物の最終 pH は 6 以上であるのが好ましく、 pH が $8 \sim 11$ の範囲がさらに好ましい。沈でん物が得られたら、沈でん物を濾過後、水や炭酸アンモニウム水溶液で洗浄を繰り返し、次にそれを 100°C 以上の温度で 12 時間程度乾燥する。次に、乾燥した沈でん物は、空气中、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で 20 時間焼成して熱分解性化合物の熱分解を行なう。

【0010】このようにして得られた触媒を粉碎して、 100 メッシュ以上の粉末として用いることもできるが、必要に応じて圧縮成型機により成型した後、さらに粉碎し、好ましくは $16 \sim 40$ メッシュの粒状体として用いることもできる。また、これらの触媒を石英砂、アルミナ、マグネシア、カルシア、その他の希釈剤と用いることもできる。

【0011】上記の触媒を用いてスチームリホーミング反応を行なう前に、通常予め $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $750^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で少なくとも数分間、水素のような還元性気体と接触させて活性化処理を行なう。この場合、水素は窒素のような不活性気体で希釈されていてもよい。次に、還元処理を行なった触媒を用いて、スチームリホーミング反応を行なうに際して、メタンとスチームは、スチーム/メタン（モル比） $= 0.3 \sim 100$ 、好ましくは $0.3 \sim 10$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 1.5$ で混合して用いる。この時、希釈剤として窒素等の不活性ガスを共存させてもよい。これらの混合ガスを、触媒を充填した反応管に供給し、通常 $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $750^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ の温度で反応を行なう。反応圧力は約 1 気圧 ~ 100 気圧、好ましくは約 1 気圧 ~ 50 気圧、さらに好ましくは約 1 気圧 ~ 30 気圧で行なう。混合ガスの空間速度（ GHSV ：混合ガスの供給速度を体積換算の触媒量で除した値）は $500 \sim 200,000 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $2,000 \sim 100,000 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3,000 \sim 70,000 \text{ h}^{-1}$ で行なう。前記反応には、通常天然ガスから分離されたメタンを用いるが、石炭その他の物質から製造されたメタンを用いてもよい。さらに、メタンを含む天然ガス、またはメタンと共に二酸化炭素を高濃度に含有する天然ガスそのものを原料として用いることができる他、これらを適

宜混合して用いることもできる。また、本発明を実施する場合、触媒は、固定床、移動床もしくは流動床等の当業者で周知のいずれの態様でも用いることができる。以下に示した実施例などによって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれに限定されるものではない。

【0012】[実施例1]

(1) 触媒の製造

酢酸ニッケル四水和物1.79g、硝酸マグネシウム六水和物59.7gを水200gに溶解した。ついで、60°Cで2mol/L炭酸ナトリウム水溶液120mlを加えることによって混合溶液のpHが10となるように調整し、2成分からなる炭酸塩は沈殿物を生成させた。沈殿物をフィルターで濾過し、0.1mol/L炭酸アンモニウムを用いて繰り返し沈殿物の洗浄を行なった後、空气中120°Cで12時間乾燥した。その後、950°Cで20時間焼成して3mol%ニッケル含有マグネシア固溶体を得た。

【0013】(2) 反応試験

スチームリホーミング反応は加圧系固定床流通式反応装置を用いて行なった。内径6mmの石英製反応管に上記で製造した触媒を20~40メッシュに成型したもの0.16gを充填し、水素気流中、850°Cで10分間還元処理を行なった。ついで、以下の条件下で反応試験を行なった。以上の操作で得られた反応生成物をガスクロマトグラフに導入し分析した。各反応温度における反応開始10分後のメタン転化率の値を表1に示す。いずれの温度においても、平衡転化率に近い性能が得られた。

反応条件：

還元処理温度=850°C

反応温度=600, 650, 700, 750, 800, 850°C

CH₄/H₂O モル比=1

GHSV=16,000h⁻¹ (W/F=1.2g·cat·h/mol)

全ガス供給速度=50ml/min

触媒=0.16g

反応圧力=0.1MPa

【0014】

【表1】

	反 応 温 度 (°C)	メタン転化率 (%)
実施例1	600	38
	650	58
	700	73
	750	82
	800	89
	850	93
実施例2	850	93
比較例1	700	19
	750	36
	800	58
	850	83

【0015】[比較例1]

(1) 触媒

市販のニッケル担持アルミナ触媒(ニッケル担持量=9wt%、助触媒としてマグネシア添加)を使用した。

【0016】(2) 反応試験

反応温度を700, 750, 800, 850°Cにした以外は実施例1と同一条件で反応試験を行なった。各反応温度における反応開始10分後のメタン転化率の値を表1に示す。

【0017】[実施例2]

(1) 触媒の製造

共沈剤として2mol/L炭酸カリウム水溶液、沈でん物の洗浄に水を用いた以外は実施例1と同様にして3mol%ニッケル含有マグネシア固溶体を得た。

【0018】(2) 反応試験

反応温度を850°Cにした以外は実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始10分後のメタン転化率の値を表1に示す。

【0019】[実施例3]

(1) 触媒の製造

酢酸ニッケル四水和物0.60g、硝酸マグネシウム六水和物60.9gを用いた以外は実施例2と同様にして1mol%ニッケル含有マグネシア固溶体(Ni_{0.01}Mg_{0.99}O)を得た。酢酸ニッケル四水和物1.50g、硝酸マグネシウム六水和物60.0gを用いた以外は実施例2と同様にして2.5mol%ニッケル含有マグネシア固溶体(Ni_{0.025}Mg_{0.975}O)を得た。酢酸ニッケル四水和物4.19g、硝酸マグネシウム六水和物57.3gを用いた以外は実施例2と同様にして7mol%ニッケル含有マグネシア固溶体(Ni_{0.07}Mg_{0.93}O)を得た。

【0020】(2) 反応試験

上記(1)で調製した1mol%, 2.5mol%, 7

mol%の各ニッケル含有マグネシア固溶体 ($\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.99}\text{O}$, $\text{Ni}_{0.025}\text{Mg}_{0.975}\text{O}$, $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$) および実施例2で調製した3mol%ニッケル含有マグネシア固溶体 ($\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$) を用いて、反応温度を600℃、GHSV=70,000 h^{-1} ※

※ ($W/F=0.27\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}$) にした以外は実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始10分後のメタン転化率の値を表2に示す。

【0021】

【表2】

	触 媒	反応温度 (℃)	メタン転化率 (%)
実施例3	$\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.99}\text{O}$	600	7
	$\text{Ni}_{0.025}\text{Mg}_{0.975}\text{O}$	600	16
	$\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$	600	26
	$\text{Ni}_{0.07}\text{Mg}_{0.93}\text{O}$	600	28

【0022】【実施例4】

(1) 触媒の製造

所定量の酢酸ニッケル四水和物、硝酸マグネシウム六水和物および硝酸カルシウム一水和物を用いた以外は実施例2と同様にして四種類の3mol%ニッケル含有カルシア-マグネシア固溶体 ($\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0.97-x}\text{O}$, $x=0.03, 0.07, 0.13, 0.47$) を得た。

【0023】(2) 反応試験

四種類の3mol%ニッケル含有カルシア-マグネシア※

※ 固溶体 ($\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0.97-x}\text{O}$, $x=0.03, 0.07, 0.13, 0.47$) および実施例2で調製した3mol%ニッケル含有マグネシア固溶体 ($\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$) を用いて、反応温度を850℃、反応圧力を0.32MPaにした以外は実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始10分後のメタン転化率の値を表3に示す。

【0024】

【表3】

	触 媒	反応温度 (℃)	メタン転化率 (%)
実施例4	$\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$	850	90
	$\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.94}\text{O}$	850	90
	$\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_{0.07}\text{Mg}_{0.90}\text{O}$	850	81
	$\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.84}\text{O}$	850	78
	$\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_{0.47}\text{Mg}_{0.50}\text{O}$	850	76
比較例2	$\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_{0.93}\text{O}$	850	20

【0025】【比較例2】

(1) 触媒の製造

酢酸ニッケル四水和物1.79g、硝酸カルシウム一水和物41.0gを用いた以外は実施例2と同様にして3mol%ニッケル含有カルシア固溶体 ($\text{Ni}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{O}$) を得た。

【0026】(2) 反応試験

反応温度を850℃にした以外は実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始10分後のメタン転化率の値を表3に示す。

【0027】【実施例5】実施例1の触媒を用いて、反応温度を850℃にした以外は実施例1と同様にして、触媒寿命試験を行なった。図1に活性の経時変化を示す。なお、図中の白四角(□)はメタン転化率(左向きの矢印で明示した)を、黒四角(■)は H_2/CO モル比(右向きの矢印で明示した)を示す。また、メタン転化率は原料メタンが水素と一酸化炭素に転換した割合を意味し、 H_2/CO モル比はメタンから生成した水素と一酸化炭素中の水素と一酸化炭素の比率を意味するものとする。図より明らかなように、反応開始後、400

0分間、メタン転化率(□)は90~93%、水素／一酸化炭素モル比(■)は約3の値をほぼ維持し、安定した活性と H_2/CO の生成比率を示すことがわかる。また反応後取り出した触媒上の炭素質の析出量は0.3wt%であり、極めて少なかった。

【0028】【比較例3】比較例1の触媒を用いて、反応温度850℃にした以外は実施例1と同様にして、触媒寿命試験を行なった。図1に活性の経時変化を示す。図中、メタン転化率の変化状況を破線で示した。図から、反応開始直後のメタン転化率は83%であったが、急速に活性が低下し、1100分後のメタン転化率は0%であることがわかる。触媒を取り出したところ、炭素*

*質の析出が顕著であり、炭素質析出量は10.4wt%に達した。

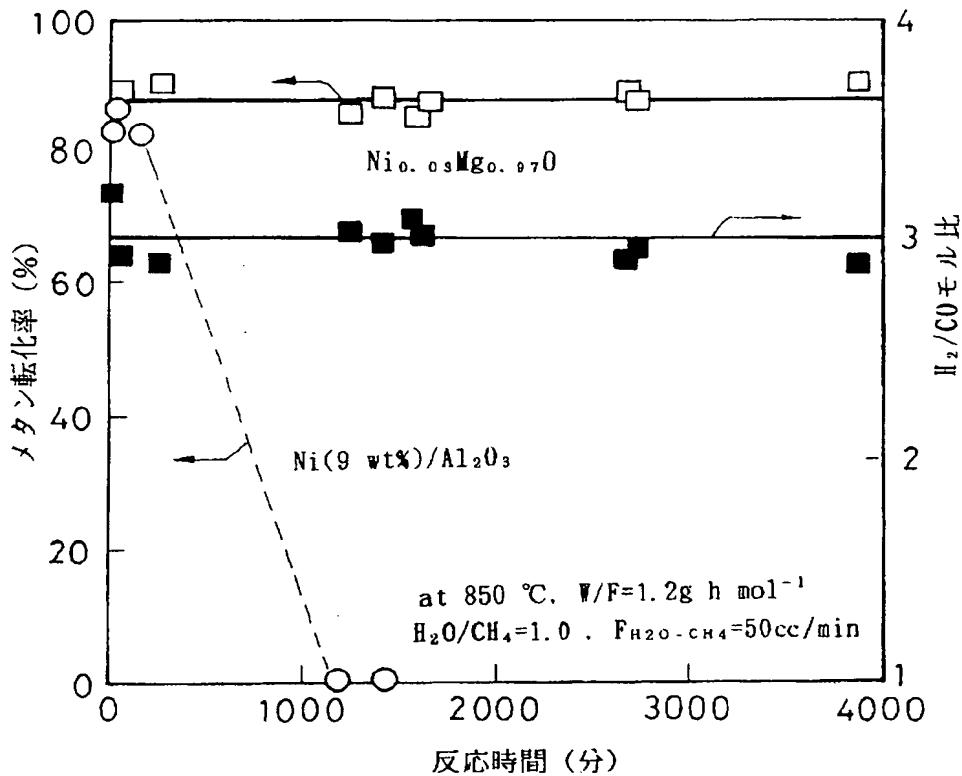
【0029】

【発明の効果】本発明によれば、高活性かつ炭素質の析出が少ない触媒を用いて500~1000℃の反応温度でスチームリホーミング反応を行なうので、従来の方法に比べて、合成ガス製造効率を向上させることができ、メタンと水を原料として水素と一酸化炭素の合成ガスを低コストに得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒と従来の触媒の反応の経時変化を示す図である。

【図1】



反応の経時変化の比較